

The University of Chicago

SOLUTIONS OF SALTS IN LIQUID AMMONIA

A PART OF A DISSERTATION SUBMITTED
TO THE FACULTY OF THE DIVISION OF
THE PHYSICAL SCIENCES IN CANDIDACY
FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF
PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

1933

By
ORUS FRANK KRUMBOLTZ

Private Edition, Distributed by
THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARIES
CHICAGO, ILLINOIS

Reprinted from

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, 4, Vol. 167, pages 249-59 (1933)

The University of Chicago

SOLUTIONS OF SALTS IN LIQUID AMMONIA

A PART OF A DISSERTATION SUBMITTED
TO THE FACULTY OF THE DIVISION OF
THE PHYSICAL SCIENCES IN CANDIDACY
FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF
PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

1933

By
ORUS FRANK KRUMBOLTZ

Private Edition, Distributed by
THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARIES
CHICAGO, ILLINOIS

Reprinted from

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, A, Vol. 167, pages 249-59 (1933)



Die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in flüssigem Ammoniak bei -33.9°C .

Von

Orus F. Krumboltz.

Die Löslichkeit von 10 Salzen in flüssigem Ammoniak bei -33.9°C wird bestimmt.

Einleitung.

Die zunehmende Verwendung flüssigen Ammoniaks als Lösungsmittel während der letzten Jahre macht vollständigere und genaue Daten für die physikalischen Konstanten der Flüssigkeit und ihrer Lösungen in einem weiten Temperaturbereich erforderlich. Die Löslichkeit der bekannteren Substanzen stellt eine wichtige Phase der Untersuchungen dar.

GORE, FRANKLIN und KRAUS¹⁾ prüften die Löslichkeit von einigen Hundert Substanzen in flüssigem Ammoniak, ohne jedoch quantitative Messungen durchzuführen. Bis zum Jahre 1930 war überhaupt nur eine relativ kleine Zahl von Substanzen hinsichtlich ihrer Löslichkeit quantitativ untersucht. So arbeitete KURILOFF²⁾ in einem weiten Temperaturbereich mit Ammoniumnitratlösungen, während RUFF und GEISEL³⁾ einige direkte Messungen an Lösungen von metallischem Lithium, Natrium und Kalium ausführten. Später wurde eine indirekte, aber genauere Methode verwendet, um die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen festzustellen. Diese Methode war unabhängig von der sprunghaften Änderung des Dampfdruckes der Lösung beim Übergang von der gesättigten zu einer ungesättigten Lösung⁴⁾.

1) GORE, *Pr. Roy. Soc.* **20**, 441. 1872; **21**, 140. 1873. FRANKLIN und KRAUS, *Am. chem. J.* **20**, 820. 1898. 2) KURILOFF, *Z. physikal. Ch.* **25**, 107. 1898. 3) RUFF und GEISEL, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **39**, 828. 1906. 4) KRAUS und JOHNSON, *J. Am. chem. Soc.* **47**, 725. 1925. KRAUS, CARNEY und JOHNSON, *J. Am. chem. Soc.* **49**, 2206. 1927. JOHNSON und MEYER, *J. physical Chem.* **33**, 1922. 1929. *Chem. Rev.* **8**, 273. 1931. JOHNSON und PISKUR, *J. physical Chem.* **37**, 93. 1933.

Neuerdings sind einige quantitative Untersuchungen mit anorganischen Substanzen durchgeführt worden. FREDENHAGEN¹⁾ hat die Konstanten des Ionenproduktes einiger Salze in flüssigem Ammoniak aus der Leitfähigkeit ihrer gesättigten Lösungen berechnet. SCHERER²⁾ hat 8 Salze zwischen -50° und 30° C, HUNT³⁾ 17 Alkalimetalle und Ammoniumsalze bei 25° C untersucht; SCHATTENSTEIN und MONOSSOHN⁴⁾ haben die Löslichkeitsdaten für Kaliumnitrat bei -90° und 15° C, LINHARD und STEPHAN⁵⁾ für 8 Natrium- und Kaliumsalze bei 0° C und PATSCHEKE⁶⁾ für Natriumchlorid von -76° bis 43° C ermittelt.

In der vorliegenden Untersuchung werden die Löslichkeiten von 10 Salzen nahe beim normalen Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks quantitativ bestimmt. Ferner wird ein Apparat angegeben, der ziemlich genaue direkte Löslichkeitsmessungen ermöglicht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden mit denen früherer Forscher verglichen, soweit deren Daten genügend vollständig sind.

Experimenteller Teil.

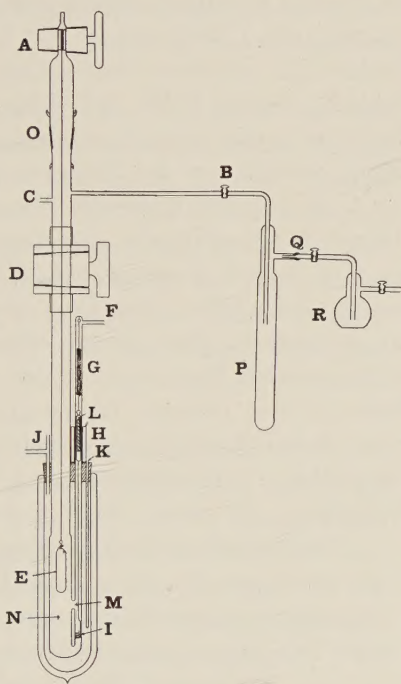
Apparat und Verfahren. Bei der Bestimmung der Löslichkeit eines Salzes in einer gegebenen Flüssigkeit hat man einen Teil der Lösung, die mit dem Gelösten im Gleichgewicht steht, abzutrennen und zu analysieren. Im Falle wässriger Lösungen ist dies relativ einfach. Dagegen bieten nichtwässrige Lösungen gewöhnlich einige Schwierigkeiten, besonders dann, wenn der Siedepunkt des Lösungsmittels niedrig ist. Hier muss man das System vollkommen vor der Berührung mit der Luft schützen, damit keine Feuchtigkeit an die Lösung kommt. Wenn es ferner erforderlich ist, die Temperatur der Lösung beträchtlich unter der der Umgebung zu halten, so wird es sehr schwierig, einen Teil der Lösung abzusondern, ohne dass dieser von der wärmeren Umgebung derart beeinflusst wird, dass entweder ein Teil des Lösungsmittels durch Verdampfung oder ein Teil des Gelösten durch Kristallisation oder beides verlorengeht.

Eins der ersten Erfordernisse bei Arbeiten dieser Art ist die Aufrechterhaltung einer genauen Temperaturkontrolle während einer langen Zeitdauer, damit die Versuchsbedingungen reproduzierbar sind.

1) FREDENHAGEN, Z. anorg. Ch. **186**, 1. 1930. 2) SCHERER, J. Am. chem. Soc. **53**, 3694. 1931. 3) HUNT, J. Am. chem. Soc. **54**, 3509. 1932. 4) SCHATTENSTEIN und MONOSSOHN, Z. anorg. Ch. **207**, 204. 1932. 5) LINHARD und STEPHAN, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 185. 1933. 6) PATSCHEKE, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 340. 1933.

Da sich der Dampfdruck flüssigen Ammoniaks beim normalen Siedepunkt stark mit der Temperatur ändert (um etwa 38 mm pro Grad Celsius), so kann man eine sehr genaue Temperaturkontrolle dadurch bekommen, dass man über einem Bad von flüssigem Ammoniak einen konstanten Dampfdruck aufrecht erhält. Ein nach diesem Prinzip gebauter Apparat wurde bei allen unseren Versuchen mit befriedigendem Erfolge verwendet¹⁾.

Den Löslichkeitsapparat zeigt die nebenstehende Figur. Die Methode bestand darin, ein mit gesättigter Lösung gefülltes Röhrchen mittels einer Glashaspel durch die Bohrung eines grossen Metallhahnes emporzuwinden und dann durch Drehung des Hahnes von der übrigen Flüssigkeit abzusondern. Demgemäss enthält der Apparat eine Haspel *A* in Gestalt eines grossen Pyrexglashahnes, der in der Mitte eine Nut für den Seidenfaden besitzt, an dem das Röhrchen *E* hängt. Die Haspel befindet sich über dem Metallhahn *D* (beide sind durch den Schliff *O* verbunden). *N* ist das Löslichkeitsrohr, das in einem DEWAR-Gefäss steht. Trockenes Ammoniakgas wird durch das Rohr *F* in *N* eingefüllt und solange kondensiert, bis der Flüssigkeitsspiegel in der Mitte des Durchlasses *M* steht. Um die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Gelöstem zu erleichtern, wird der elektromagnetische Rührer bei *H* verwendet. Der eigentliche Rührer *I* passt in ein 12 mm weites Pyrexrohr, das einen Teil des Löslichkeitsrohres bildet, wie aus der Figur hervorgeht. Das Solenoid *H* liegt an einem Unterbrecher, so dass eine intermittierende Kraft auf den Eisenkern *L* wirkt. Eine kleine Feder *G* ermöglicht eine stetige und kräftige Vertikalbewegung des Tauchers, an dessen unterem Ende sich eine kleine Klappe befindet, die gerade in das Glasrohr passt und



¹⁾ Die Konstruktion und Handhabung dieses Thermostaten und Regulators sollen in einer späteren Mitteilung vollständig beschrieben werden.

die Flüssigkeit nur in der einen Richtung durch *M* und über das Salz strömen lässt, und zwar mit etwa zwei Zirkulationen pro Minute. Hierdurch bleibt das Salz in dauernder Bewegung, vor allem dann, wenn es fein verteilt ist. Dieser Rührprozess wird 4 bis 10 Stunden lang fortgesetzt, je nachdem, welche Substanz gelöst wird.

Der horizontale Arm des Rohres *J* ist mit dem Thermoregulator verbunden, während durch den vertikalen Arm zwei Drähte zu einer Heizspule führen, die sich am Boden des DEWAR-Gefässes befindet. Jene Drähte sind bei *J* mit Picein eingekittet. Die (nicht mit gezeichnete) Heizspule hält das Ammoniak dauernd im Sieden und verhindert die Überhitzung. Die Temperatur des flüssigen Ammoniakbades wird mit einem in das Rohr *K* eingekitteten Thermoelement bestimmt, dessen EMK mit einem Potentiometer gemessen wird. Die bei einer bestimmten Einstellung des Regulators erhaltene Temperatur hängt sowohl von der Siedegeschwindigkeit des flüssigen Ammoniaks als auch von der Höhe des Flüssigkeitsspiegels im DEWAR-Gefäss ab. Durch das Verdampfen des Ammoniaks nimmt die Temperatur langsam ab, jedoch so wenig, dass die Ergebnisse hierdurch nicht merklich beeinflusst werden. Das DEWAR-Gefäss ist durch einen Gummistopfen abgeschlossen. Dies genügt vollständig, da die Versuche in der Nähe des normalen Siedepunktes des Ammoniaks ausgeführt wurden. Bei höheren oder niederen Temperaturen, bei denen der Dampfdruck stark vom Atmosphärendruck abweicht, ist ein Gummistopfen nicht mehr brauchbar. Vorversuche zeigten, dass mit dieser Anordnung Messungen zwischen -70° und -30° C durchgeführt werden konnten.

Die Löslichkeitsbestimmung mit Hilfe dieses Apparates geschieht nun wie folgt: Nachdem das Gleichgewicht zwischen Gelöstem und Lösung sich eingestellt hat, wird das Röhrchen *E* mittels der Haspel *A* in die Lösung getaucht und gewöhnlich halb mit dieser gefüllt (etwa 1.5 cm^3). Dann wird *E* bis unmittelbar über die Lösung, aber noch unterhalb des flüssigen Ammoniakspiegels im DEWAR-Gefäss gezogen, damit die Lösung von den Wänden von *E* bei konstanter Temperatur abtropfen kann. Schliesslich wird *E* weiter durch den Hahn *D* hindurch (dessen Bohrung etwa 2 cm weit ist) bis über diesen Hahn gehoben und letzterer schnell geschlossen. Das Ammoniak kann nun in *E* verdampfen; Hahn *B* wird geöffnet und der Ammoniakdampf in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle *P* kondensiert. Nachdem dies restlos geschehen ist, wird *B* geschlossen und der flüssige Stickstoff unter der Falle entfernt, so dass das Ammoniak in *R* —

eine 200-cm³-Flasche mit verdünnter Schwefelsäure — hinüberdampft. *R* kann bei *Q* (KHOTINSKY-Verbindung) entfernt und auf einer gewöhnlichen analytischen Waage ausgewogen werden. Dann wird die Spitze des Apparates beim Schliff *O* abgenommen, *E* vom Seidenfaden gelöst, gewogen und das Verhältnis des Ammoniaks zum Gelösten bestimmt. — Unmittelbar bevor *E* durch *D* hindurch emporgezogen wird, wird der Ammoniakdampfdruck über der Lösung mit einem an *C* angeschlossenen (nicht mit gezeichneten) Manometer gemessen. Somit kann die Menge des Ammoniakdampfes in dem bekannten Volumen über *D* leicht berechnet werden; sie wird von der gesamten in *R* gefundenen Menge abgezogen, um die in *E* enthalten gewesene Ammoniakmenge zu ermitteln.

Bei einigen Versuchen war es schwierig, alles Ammoniak von dem Salz in *E* zu entfernen. Diese Schwierigkeit wurde zu einem grossen Teile dadurch überwunden, dass das Rohr von aussen mit einer kleinen Flamme auf etwa 100°C erwärmt wurde, bis keine Dampfbildung mehr beobachtet werden konnte. In gewissen Fällen, wo sich festes Ammoniak aus der Lösung abscheidet, kann man nicht immer sicher sein, dass diese Niederschläge bei 100°C vollständig zersetzt werden. Wenn jedoch bei wiederholter Erwärmung im Vakuum keine Gewichtsänderung des Gelösten in *E* eintrat, wurde angenommen, dass das Ammoniak vollkommen entfernt worden war.

Um die Menge des Gelösten in der Volumeneinheit der Lösung zu bestimmen, wurde deren Dichte direkt mit einer WESTPHAL-Waage gemessen. Das Messgefäss der Waage wurde mit feinen Chromdrähten in das Löslichkeitsrohr eingeführt, wobei natürlich die Haspel *A* entfernt war. Obwohl während dieser Messungen die Lösung mit der Atmosphäre in Verbindung stand, verhinderte das verdampfende Ammoniak die Absorption von merklichen Feuchtigkeitsmengen. Dies Verfahren lieferte leicht reproduzierbare Dichtewerte.

Das ganze beschriebene Verfahren erscheint relativ einfach; jedoch entstanden einige Schwierigkeiten bei der Handhabung des Apparates. Eines der schwierigsten Probleme besteht darin, die Flüssigkeit aus *E* verdampfen zu lassen, ohne dass Verluste durch stossweises Sieden eintreten. Um diese Gefahr zu vermindern, wurden einige Stücke porösen Glases als Siedesteine in das Rohr gegeben; jedoch gingen trotz dieser Vorsichtsmassregel mehrere Bestimmungen verloren. Natürlich hat die Methode den Vorteil, dass man in einem solchen Falle nur ein anderes Röhrchen *E* einzuhängen braucht und eine zweite Probe der Lösung entnehmen kann.

Ein anderes Problem besteht darin, das überschüssige Salz am Boden des Löslichkeitsrohres im Zustande feiner Verteilung zu erhalten, so dass das Gleichgewicht zwischen Lösung und Gelöstem mit möglichst wenig Rühren erreicht wird. Einige gepulverte Salze bleiben in diesem Zustande, wenn Ammoniak auf ihnen kondensiert wird, andere dagegen bilden dann eine harte Masse. Hiernach ist es erforderlich, etwas von dem gepulverten Salz zuzugeben, nachdem die Lösung hergestellt worden ist. Unter solchen Bedingungen bleibt das Salz im Zustande feiner Verteilung.

Das Problem der Erreichung des Gleichgewichtes ist ausserordentlich wichtig. Wenn der ungefähre Löslichkeitsbereich erreicht ist, dann kommt die Lösung oft in kurzer Zeit mit dem Gelösten in Gleichgewicht, vorausgesetzt, dass gerührt wird. Dies wurde für Natrium- und Ammoniumsalze gefunden. Kaliumsalze dagegen verhalten sich ganz anders; hier muss 5 bis 10 Stunden lang gerührt werden, bevor das wahre Gleichgewicht erreicht ist. So war z. B. Kaliumcyanid so fein verteilt, dass die Lösung stets weiss erschien, weil sich das suspendierte Salz erst 1 Stunde nach Beendigung des Rührens vollständig ausschied; dennoch war nach 3stündigem Rühren erst 60 % der Gleichgewichtsmenge gelöst. Reproduzierbare Werte wurden hier erst nach wenigstens 7stündigem Rühren gefunden. Ähnlich verhielt sich Silberchlorid.

Materialien. Handelsübliches wasserfreies Ammoniak wurde in kleinen Stahltanks über metallischem Natrium aufbewahrt, um den vollständigen Wasserentzug zu sichern. Das Ammoniak gelangte als Gas in das Löslichkeitsrohr, wo es kondensiert wurde.

Die verwendeten Salze waren die reinsten, die beschafft werden konnten; sie wurden zweimal in destilliertem Wasser umkristallisiert. Schlecht lösliche Salze wurden sorgfältig mit flüssigem Ammoniak gewaschen, um mögliche Spuren einer leicht löslichen Verunreinigung, die merkliche Fehler hätte verursachen können, zu entfernen. Die Salze wurden durch Erhitzen im Vakuum gründlich dehydratisiert. Nachdem sie in das Löslichkeitsrohr eingefüllt worden waren, wurde diese Erhitzung im Vakuum wiederholt, um die Feuchtigkeit zu entfernen, die während des Einfüllens absorbiert worden sein konnte.

Ergebnisse.

Die gefundenen Löslichkeiten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie wurden auf Grund der Annahme berechnet, dass die im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung stehende feste Phase aus dem

Tabelle 1. Die Löslichkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak bei -33.9°C .

Salz (g)	NH_3 (g)	g/l Lösung	g/100 g NH_3	Mole/l Lsg.
A. Natriumchlorid. Dichte der gesättigten Lösung: 0.703 ₄ .				
0.1042	3.2334	22.60		
0.1134	3.4136	22.61		
0.0943	2.8261	22.71		
0.0590	1.7762	22.61		
0.0542	1.6313	22.63		
0.0429	1.2879	22.67		
Mittel: 22.63			3.325	0.387
B. Natriumbromid. Dichte der gesättigten Lösung: 0.790 ₆ .				
0.4422	2.4991	118.8		
0.6552	3.7506	117.5		
0.3821	2.1643	119.3		
0.2961	1.6748	118.8		
0.6063	3.4441	118.5		
0.1989	1.1349	117.7		
0.3445	1.9430	119.0		
0.3908	2.2096	118.8		
Mittel: 118.6			17.62	1.151
C. Kaliumchlorid. Dichte der gesättigten Lösung: 0.683 ₂ .				
0.0044	2.0268	1.48		
0.0043	1.9841	1.47		
0.0040	1.8973	1.45		
0.0052	2.5262	1.40		
Mittel: 1.45			0.213	0.0194
D. Kaliumbromid. Dichte der gesättigten Lösung: 0.909 ₈ .				
0.6780	1.6738	262.3		
0.4506	1.1097	262.7		
0.6694	1.6590	261.8		
0.4289	1.0705	260.2		
0.4855	1.2031	261.6		
0.6269	1.3557	260.0		
0.7352	1.8245	261.2		
0.4443	1.1038	261.2		
Mittel: 261.4			40.32	2.196
E. Kaliumacetat. Dichte der gesättigten Lösung: 0.685 ₆ .				
0.0164	1.5900	7.00		
0.0291	2.7734	7.10		
0.0243	2.3729	6.95		
0.0262	2.6130	6.80		
Mittel: 6.96			1.026	0.0709

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Salz (g)	NH_3 (g)	g/l Lösung	g/100 g NH_3	Mole/l Lsg.
F. Kaliumcyanid. Dichte der gesättigten Lösung: 0'704 ₈ .				
0'0894	1'9523	30'71		
0'0618	1'3600	30'60		
		Mittel: 30'66	4'55	0'471
G. Ammoniumchlorid. Dichte der gesättigten Lösung: 0'749 ₂ .				
0'1492	1'0151	96'0		
0'1670	1'1333	96'3		
0'1433	0'9738	96'3		
0'1291	0'8763	96'1		
0'1037	0'7012	96'5		
0'2215	1'4910	96'9		
		Mittel: 96'3	14'75	1'800
H. Ammoniumbromid. Dichte der gesättigten Lösung: 1'060 ₈ .				
2'0318	2'2389	504'7		
0'7762	0'8572	504'1		
0'8836	0'9707	505'1		
1'4239	1'5665	505'2		
1'1816	1'3057	504'2		
1'6030	1'7690	504'3		
		Mittel: 504'6	90'75	5'150
I. Lithiumchlorid. Dichte der gesättigten Lösung: 0'683 ₉ .				
0'0134	2'4010	3'79		
0'0106	2'0247	3'56		
0'0143	2'6663	3'65		
0'0155	2'7601	3'79		
0'0125	2'4132	3'52		
		Mittel: 3'66	0'538	0'0863
J. Silberchlorid. Dichte der gesättigten Lösung: 0'684 ₀ .				
0'0075	3'4924	1'47		
0'0085	3'9155	1'48		
0'0056	2'6121	1'46		
0'0081	3'7682	1'46		
		Mittel: 1'47	0'215	0'0103

nichtammoniakalischen Salze besteht. Das trifft sicher nicht für alle Lösungen zu; so fand PATSCHEKE¹⁾ als feste Phase im Gleichgewicht mit einer gesättigten Natriumchloridlösung bei Temperaturen unter -9.5° das Salz $NaCl \cdot 5 NH_3$, dagegen das ammoniakfreie Salz bei höheren Temperaturen. Da wir bei der Wägung alle Salze auf 100°

¹⁾ PATSCHEKE, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 340. 1933.

erwärmten, so ist es sehr zweifelhaft, dass dabei Ammoniak in der Verbindung blieb. Deshalb stellen unsere Werte tatsächlich das Verhältnis zwischen dem ammoniakfreien Salz und der gesamten Ammoniakmenge dar, wie sie sich aus der Analyse ergab. Alle Messungen wurden bei -33.9°C ausgeführt.

Diskussion der Ergebnisse.

Man erkennt aus der obigen Tabelle, dass die Ergebnisse unserer Löslichkeitsversuche recht zuverlässig sind. Für die löslicheren Salze beträgt die maximale Abweichung vom Mittelwerte nicht mehr als 0.5 %. Merklich grösser (etwa 3 %) sind die Abweichungen für die schwer löslichen Salze, wie Kaliumchlorid, Lithiumchlorid und Kaliumacetat. Dies war zu erwarten, da die Menge des gelösten Salzes bei diesen Bestimmungen zwischen 0.030 und 0.004 g betrug. Unter solchen Bedingungen ist die Genauigkeit einer Bestimmung wesentlich durch die der analytischen Waage begrenzt. Unsere Methode scheint für die löslicheren Salze geeignet zu sein, während sie für die anderen nur dann mit einem hohen Grade von Genauigkeit verwendet werden kann, wenn mikroanalytische Methoden benutzt werden.

Die von SCHERER¹⁾ bei niedrigen Temperaturen verwendete Methode bestand in der Feststellung des Volumens einer Lösung, die eine bekannte Salzmenge enthielt, in dem Augenblicke, wie die feste Phase erschien oder verschwand. Diese Methode ist insofern vorteilhaft, als dabei das Gleichgewicht von beiden Seiten eingestellt werden kann. Indessen entsteht ein ernster Einwand bezüglich der Ablesung des Flüssigkeitsvolumens in einem Rohre von relativ grossem Durchmesser. Ferner wurden keine besonderen Vorsichtsmassnahmen getroffen, um die Lösung vor der Berührung mit der Atmosphäre zu schützen, so dass sie unzweifelhaft etwas mit Feuchtigkeit versetzt war. Dieser Umstand könnte eine teilweise Erklärung dafür sein, dass die Löslichkeitswerte jenes Autors höher als die entsprechenden Werte der vorliegenden Untersuchung sind. Jedoch sind SCHERERS Ergebnisse von derselben Grössenordnung wie unsere. In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse für vier Salze bei -33.9°C verglichen. Da SCHERERS Messungen nicht bei dieser Temperatur ausgeführt worden sind, haben wir die angegebenen Werte durch Extrapolation seiner Kurve nach etwas niedrigeren Temperaturen gefunden.

¹⁾ SCHERER, J. Am. chem. Soc. **53**, 3694. 1931.

Tabelle 2. Vergleich von Löslichkeitswerten.

Salz	SCHERER g/l Lösung	Diese Unters. g/l Lösung
<i>NaCl</i>	22'8	22'6
<i>NH₄Cl</i>	98'0	96'3
<i>NaBr</i>	119'0	118'4
<i>NH₄Br</i>	514'0	504'7

Aus PATSCHEKES¹⁾ Löslichkeitskurve für *NaCl* ergibt sich durch Interpolation für $-33'9^{\circ}\text{C}$ ein Salzgehalt von 3'31 % in der gesättigten Lösung; unser Wert beträgt 3'32 %. Diese beiden sehr verschiedenen Methoden liefern also innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte für *NaCl*.

FREDENHAGEN²⁾ ermittelte die Löslichkeiten von Salzen in flüssigem Ammoniak aus Leitfähigkeitsdaten durch Berechnung der Konstanten des Ionenproduktes. Seine Ergebnisse weichen stark von denen anderer Autoren ab, die direkte Messungen ausführten³⁾. So beträgt die Löslichkeit von *KBr* in Ammoniak bei $-33'9^{\circ}\text{C}$, aus den Leitfähigkeitsdaten berechnet, nur wenig mehr als 7 % unseres Wertes; für *KCl* und *AgCl* sind FREDENHAGENS Werte gleichfalls sehr niedrig; sie betragen etwa 30 % unserer Werte. — Es ist nicht schwer, diese grossen Differenzen zu erklären, da sich Ammoniaklösungen sehr wohl ganz anders als wässrige Lösungen verhalten können. Es ist nun bekannt, dass die Leitfähigkeit von Salzen in Ammoniak sich viel stärker mit der Konzentration ändert als in wässrigen Lösungen. Ausserdem können Salze, die im Wasser als vollständig dissoziiert gelten, in flüssigem Ammoniak weniger stark dissoziiert sein; tatsächlich deuten einige Untersuchungen an solchen Lösungen darauf hin, dass dies der Fall ist.

Es ist ferner von Interesse, die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit dieser Salze in flüssigem Ammoniak zu betrachten: Die von den oben erwähnten Autoren⁴⁾ gefundenen Daten machen dies mög-

¹⁾ PATSCHEKE, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 340. 1933. ²⁾ FREDENHAGEN, Z. anorg. Ch. **186**, 1. 1930. ³⁾ Professor FREDENHAGEN hat uns freundlicher Weise mitgeteilt, dass seine Messungen die Ionenkonzentration in gesättigter Lösung angeben, während sich unsere Werte auf den Gesamtbetrag des gelösten Salzes beziehen. Auf Grund der Ergebnisse dieser beiden Untersuchungen ergibt sich, dass diese Salze in flüssigem Ammoniak schwach ionisiert sind. ⁴⁾ FREDENHAGEN, Z. anorg. Ch. **186**, 1. 1930. HUNT, J. Am. chem. Soc. **54**, 3509. 1932. SCHATTENSTEIN und MONOSSOHN, Z. anorg. Ch. **207**, 204. 1932. LINHARD und STEPHAN, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 185. 1933. PATSCHEKE, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 340. 1933.

lich. So zeigt KBr bei 25°C eine Löslichkeit von $13.5\text{ g je } 100\text{ g } NH_3$ ¹⁾, was etwa ein Drittel der Löslichkeit bei -33.9°C ist, während die Messungen von LINHARD und STEPHAN²⁾ bei 0°C einen dazwischen liegenden Wert ergaben. Ferner beträgt der Wert für KCl bei 25°C ³⁾ $0.04\text{ g je } 100\text{ g } NH_3$, also etwa ein Fünftel des bei -33.9°C gefundenen Wertes; der für 0°C angegebene Wert liegt wiederum zwischen jenen beiden Werten. Hiernach nimmt die Löslichkeit dieser beiden Kaliumsalze mit steigender Temperatur sehr stark ab. Ferner zeigt die Arbeit von FREDENHAGEN, dass Kaliumbromid und -chlorid bei -65°C stärker löslich sind als bei -35°C . Dagegen scheinen Natrium- und Ammoniumsalze bei höheren Temperaturen stärker löslich zu sein. Wenn ammoniakalische Verbindungen entstehen, so kann natürlich die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ihr Vorzeichen beim Übergang zu dem nichtammoniakalischen Salze umkehren. Die ist für Natriumchlorid der Fall⁴⁾. Die Änderung der Löslichkeit von Natrium- und Kaliumsalzen mit der Temperatur entspricht den für metallisches Natrium und Kalium in flüssigem Ammoniak beobachteten Änderungen⁵⁾, z. B. steigt die Löslichkeit des metallischen Natriums mit steigender Temperatur, während die des metallischen Kaliums bei steigender Temperatur abnimmt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Löslichkeit von 10 Salzen in flüssigem Ammoniak bei -33.9°C bestimmt.

Hierbei wurde eine besondere Apparatur verwendet, die direkte Messungen ermöglicht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit denen anderer Autoren verglichen.

Ich bin Herrn Dr. T. R. HOGNESS für viele nützliche Anregungen bezüglich der experimentellen Durchführung dieser Untersuchungen zu grossem Danke verpflichtet.

¹⁾ HUNT, J. Am. chem. Soc. **54**, 3509. 1932. ²⁾ LINHARD und STEPHAN, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 185. 1933. ³⁾ HUNT, J. Am. chem. Soc. **54**, 3509. 1932.

⁴⁾ PATSCHEKE, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 340. 1933. ⁵⁾ KRAUS und JOHNSON, J. Am. chem. Soc. **47**, 725. 1925. KRAUS, CARNEY und JOHNSON, J. Am. chem. Soc. **49**, 2206. 1927. JOHNSON und MEYER, J. physical Chem. **33**, 1922. 1929. Chem. Rev. **8**, 273. 1931. JOHNSON und PISKUR, J. physical Chem. **37**, 93. 1933.

